

jp01199922/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 1989-199922 JAPIO
TITLE: METHOD FOR CONVERTING CARBONYL GROUP INTO
DIFLUOROMETHYLENE GROUP
INVENTOR: FUKUOKA SHINSUKE; TOJO MASAHIRO
PATENT ASSIGNEE(S): ASAHI CHEM IND CO LTD
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
JP 01199922	A	19890811	Heisei	C07C019-08

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1988-22864 19880204
ORIGINAL: JP63022864 Showa
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1988-22864 19880204
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 1989

INT. PATENT CLASSIF.:

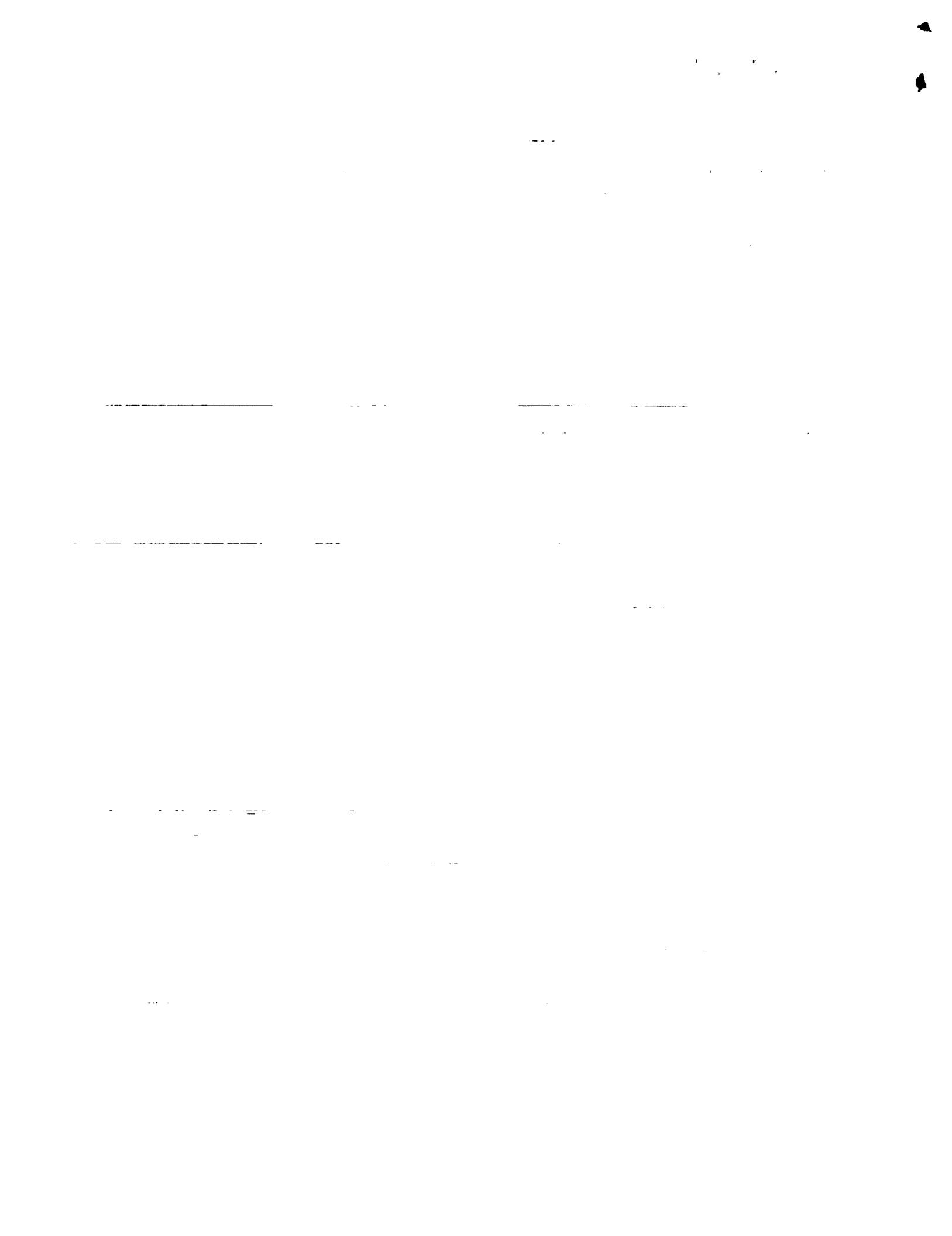
MAIN: C07C019-08
SECONDARY: C07B039-00; C07C017-18; C07C017-22; C07C021-24;
C07C023-02; C07C023-04; C07C023-06; C07C023-08;
C07C023-14
ADDITIONAL: B01J027-02; B01J031-04; C07B061-00

ABSTRACT:

PURPOSE: To readily obtain a compound having difluoromethylene group in high yield and selectivity, by treating a carbonyl compound in an acylating and fluorinating steps and substituting oxygen atom. of the carbonyl group with 2 fluorine atoms.

CONSTITUTION: A carbonyl compound expressed by formula I (R and R' are H, aliphatic, alicyclic, aliphatic-aromatic or aromatic group) (e.g., cyclopentanone except unsubstituted cyclohexanone) is reacted with a perfluoroalkylcarboxylic acid anhydride expressed by formula II (Rf is perfluoroalkyl group) to provide an acyl compound, expressed by formula III and containing perfluoroalkylcarbonyloxy groups (acylating step). The resultant compound is then reacted with hydrogen fluoride to afford the aimed compound, expressed by formula IV and having difluoromethylene group (e.g., 1,1-difluorocyclopentane) and a perfluoroalkylcarboxylic acid (fluorinating step). Furthermore, the fluorinating step is preferably carried out in the presence of an acid catalyst.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio



⑫ 公開特許公報 (A)

平1-199922

⑬ Int. Cl.

C 07 C 19/08
 C 07 B 39/00
 C 07 C 17/18
 17/22
 21/24
 23/02
 23/04
 23/06
 23/08
 23/14
 // B 01 J 27/02
 31/04
 C 07 B 61/00

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)8月11日

8619-4H
 B-7457-4H
 8619-4H
 8619-4H
 8619-4H
 8619-4H
 8619-4H
 8619-4H
 Z-8017-4G

300

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 カルボニル基をジフルオロメチレン基に変換する方法

⑯ 特 願 昭63-22864

⑰ 出 願 昭63(1988)2月4日

⑱ 発 明 者 福岡 伸典 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 東條 正弘 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明細書

1. 発明の名称

カルボニル基をジフルオロメチレン基に変換する方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(R、R'は水素、脂肪族基、脂環族基、芳香脂肪族基、芳香族基を表わし、RとR'は同じであつても異つていてもよい。またRとR'はカルボニル基と環を構成する要素であつてもよい。)で表わされるカルボニル化合物(但し、無置換のシクロヘキサノンを除く)から、一般式



で表わされるジフルオロメチレン基を有する化合物(II)を製造するに当り、

a) カルボニル化合物(I)に一般式



(Rfはパーフルオロアルキル基を表わす)

で表わされるパーフルオロアルキルカルボン酸無水物を反応させることにより、一般式



で表わされるパーフルオロアルキルカルボニルキシ基を含むアシラール化合物(IV)を得るアシラール化工程、及び

b) 該アシラール化合物(IV)にフッ化水素を反応させることにより、ジフルオロメチレン基を有する化合物(II)とパーフルオロアルキルカルボン酸を得るフッ素化工程を包含することを特徴とするカルボニル基をジフルオロメチレン基に変換する方法

(2) フッ素化工程を酸触媒の存在下で行う特許請求の範囲第1項記載の方法

又 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はカルボニル基をジフルオロメチレン基に変換する方法に関する。

〔従来の技術及び問題点〕

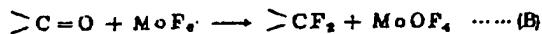
カルボニル基の酸素原子をフッ素で置換してジフルオロメチレン基を得る試みは従来から種々なされてきている。例えば、ホスゲンと同程度の猛毒性を有するガスである四フッ化イオウを用いる方法〔シャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J. Org. Chem.)、36巻、818頁(1971)〕、六フッ化モリブデンを用いる方法〔テトラヘドロン (Tetrahedron)、27巻、3965頁(1971)〕、三フッ化(ジエチルアミノ)イオウを用いる方法〔シャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J. Org. Chem.)、40巻、ナクダ頁(1975)〕などの、カルボニル基を直接フッ素化する試剤を用いる方法や、ケトン類をヒドラゾン誘導体とした後、過剰量のモノフッ化ヨウ素と反応させる方法〔シャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ (J. Amer. Chem. Soc.)、109巻、896頁(1987)〕などが知られている。

しかしながら、従来のこれらの方法にはいくつ

率は高いものでも50%程度であり、一般的には10%~40%の低いものである。

三フッ化(ジエチルアミノ)イオウを用いる方法は、比較的温軟な条件下で反応させることのできるフッ素化試剤であるが、このフッ素化試剤を製造するためには、四フッ化イオウと高価なジエチルアミノトリメチルレランとを反応させる必要があり、四フッ化イオウを用いる欠点はまぬがれない。

さらに、四フッ化イオウ、六フッ化モリブデンなどのカルボニル基を直接フッ素化する試剤を用いる反応では、これらのフッ素化試剤中に含まれるブツ素原子のうち、有効に利用できるものは、例えば反応式(A)及び(B)に示されるように、半分以下に過ぎないことも問題である。



SOF_4 や MoOF_4 は、もはやカルボニル基のフッ素化能を有していないため、工業的にこれらの方法を実施するためには、 SOF_4 や MoOF_4 から SF_6 や

かの欠点があり工業的に実施する上では問題であった。例えば、四フッ化イオウを用いる方法では、その沸点が-40°Cであり、しかも反応温度が一般的には100~200°C必要であるために、毒性の高いガスを高温・高圧下で反応させなければならない。しかも、この方法によるカルボニル基のジフルオロメチレン基への変換率は、高いものでも40%程度で、一般的には30~60%の低いものである。さらに、原料である四フッ化イオウを製造するためには、通常、高価な高耐食性材料であるハステロイC製のオートクレーブヘイオウとフッ化ナトリウムと塩素を仕込み、長時間高温(最終的には220~250°C)に保つて反応させた後に、反応混合物を低温で蒸留して精製する必要があり〔シャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ (J. Amer. Chem. Soc.)、高価で面倒な方法である。

また、六フッ化モリブデンを用いる方法は、三フッ化ホウ素を触媒として用いる必要がある上に、カルボニル基のジフルオロメチレン基への変換率

MoF_6 を製造する複雑で高価な回収工程が必要である。

また、ケトン類をヒドラゾン誘導体とした後、モノフッ化ヨウ素と反応させる方法は、収率が20~40%とそれ程高いものではない上に、收率の困難なモノフッ化ヨウ素を、分子状フッ素とヨウ素から製造する必要がある。

このように従来の方法では、種々の問題点があり、これらの方法を工業的に実施するのは実質的に困難であった。

〔問題点を解決するための手段〕

そこで本発明者らは、カルボニル基の酸素原子をフッ素で置換して、高収率・高選択率でジフルオロメチレン基を有する化合物を容易に製造できる方法を見出すべく観察研究を重ねた結果、シクロヘキサンから1,1-ジフルオロレクロヘキサンを高収率・高選択率で製造できる方法として、シクロヘキサンとトリフルオロ酢酸無水物から得られる1,1-ビス(トリフルオロアセトキシ)シクロヘキサンをフッ化水素と反応させ

る新規な方法を見出し、先に出願した（特願昭61-182814号、特願昭61-198103号）。

本発明は、この反応が無置換のシクロヘキサンに何ら限定されないことを見出したものであり、先の出願を補完するものである。すなわち、本発明は、一般式



(R、R'は水素、脂肪族基、脂環族基、芳香脂肪族基、芳香族基を表わし、RとR'は同じであつても異つてもよい。またRとR'はカルボニル基と環を構成する要素であつてもよい。)で表わされるカルボニル化合物（但し、無置換のシクロヘキサンを除く）から、一般式



で表わされるジフルオロメチレン基を有する化合物(II)を製造するに当り、

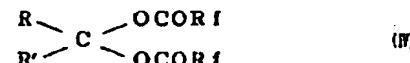
a) カルボニル化合物(I)に一般式

メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルオクチルケトン、ジエチルケトン、エチルプロピルケトン、エチルブチルケトン、エチルヘキシルケトン、ジプロピルケトン、プロピルブチルケトン、プロピルヘキシルケトン、ジブチルケトン、ブチルヘキシルケトン、ジベンチルケトン、ジヘキシルケトンなどのジアルキルケトン類（各異性体を含む）；アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノンなどの脂肪族一芳香族混合ケトン類；ベンジルメチルケトン、ベンジルエチルケトン、ベンジルプロピルケトン、フェネチルメチルケトンなどの脂肪族一芳香脂肪族混合ケトン類；レクロベンチルメチルケトン、レクロベンチルエチルケトン、シクロヘキシルメチルケトン、レクロヘキシルエチルケトンなどの脂肪族一脂環族混合ケトン類；ジシクロベンチルケトン、ジレクロヘキシルケトンなどの脂環族ケトン類；ジベンジルケトン、ベンジル（フェニルエチル）ケトンなどの芳香脂肪族ケトン類；ベンゾフェノン、ナフトフェノン、ジナ



(II)

(R'はバーフルオロアルキル基を表わす)で表わされるバーフルオロアルキルカルボン酸銀水物を反応させることにより、一般式



で表わされるバーフルオロアルキルカルボニル基を含むアレラール化合物(III)を得るアシラール化工程、及び

b) 該アレラール化合物(III)にフッ化水素を反応させることにより、ジフルオロメチレン基を有する化合物(II)とバーフルオロアルキルカルボン酸を得るフッ素化工程

を包含することを特徴とするカルボニル基をジフルオロメチレン基に変換する方法である。

本発明で用いられるカルボニル化合物とは、一般式(II)で表わされる化合物であつて、ケトン類及びアルデヒド類である（但し、無置換のシクロヘキサンを除く）。このようなカルボニル化合物としては例えば、アセトン、メチルエチルケトン、

ブチルケトンなどの芳香族ケトン類；シクロプロパン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘプタノンなどの環状ケトン類；さらにはメチルシクロヘキサン、フェニルシクロヘキサン、ブロビルシクロヘキサンなどの各種置換シクロヘキサン類や、ケトン基を有する各種ステロイド類及び各種テルペノイド類、イングノン類、テトラロン類などの各種環状ケトン類などのケトイド類、及び、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブロビオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンチルアルデヒド、カブロンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド類；フェニルアセトアルデヒド、フェニルブロビオンアルデヒドなどの芳香脂肪族アルデヒド類；レクロプロピルアルデヒド、シクロブチルアルデヒド、シクロベンチルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒドなどの脂環族アルデヒド類；ベンズアルデヒド、ナフチルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド類などが用いられる。なお、これらのケトン類及びアルデヒド類において、反応に悪影響を及ぼさない置換基、例えば低級脂肪

族基、芳香族基、脂環族基、シアノ基などが置換されているものであつてもよい。

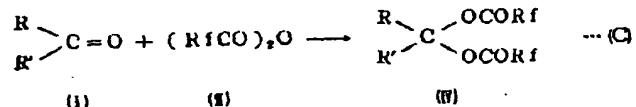
また、本発明のアシラール化工程で用いられるバーフルオロアルキルカルボン酸無水物とは、一般式(I)で表わされる化合物であつて、より具体的には、トリフルオロ酢酸、バーフルオロプロピオン酸、バーフルオロ酪酸、バーフルオロバレリシン酸、バーフルオロカブロン酸、バーフルオロヘプタノン酸、バーフルオロカブリル酸、バーフルオロカブリシン酸などのバーフルオロアルキルモノカルボン酸の無水物、及びバーフルオロ無水コハク酸、バーフルオロ無水ケルタル酸などの環状酸無水物などがあげられる。これらのバーフルオロアルキルカルボン酸無水物の中で、トリフルオロ酢酸無水物が特に好ましい。

また、本発明のフッ素化工程において使用されるフッ化水素とは、フッ化水素を含有するものであればどのような組成のものでもよい。通常はフッ化水素あるいはフッ化水素とアミンの混合物が用いられ、好ましくは無水フッ化水素あるいは無

キノリン類、メラミン等の含窒素芳香族化合物などがあげられる。特にブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、アニリン、ビリジン、ピコリン類、メラミンが好ましく用いられる。

フッ素化工程において使用することのできるフッ化水素—アミン混合物とは前述のフッ化水素とアミンを混合したものを指すが、その組成はアミンに対するフッ化水素分子のモル比で表わして、通常0.1～100、好ましくは1～50のものが用いられる。

本発明におけるアシラール化工程は、反応式(II)で示されるように、カルボニル化合物(I)にバーフルオロアルキルカルボン酸無水物(I)を反応させることによるバーフルオロアルキルカルボニロキシ基を含むアシラール化合物(III)の製造工程である。



水フッ化水素とアミンの混合物が用いられる。

フッ素化工程において使用されるフッ化水素は通常水含有量が1%の重量以下、好ましくは3%の重量以下。さらに好ましくは1%の重量以下のものが使用される。

フッ素化工程でフッ化水素と混合して用いることのできるアミンとしてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族一級アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジブチルアミン、モルホリン、ビペリジン、ビペラジン、ジシクロヘキシルアミン等の脂肪族二級アミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリブチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)等の脂肪族三級アミン；アニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類；ビリジン、ユーピコリン、ヨーピコリン、ダーピコリン、キノリン、メチル

このアシラール化反応は通常、無触媒で実施されるが、酸触媒を用いて行なうこともできる。このような酸触媒としては、用いるバーフルオロアルキルカルボン酸無水物と同じバーフルオロアルキル基を有するカルボン酸(R'COOH)、トリクロロ酢酸等のカルボン酸類；三フッ化ホウ素等のルイス酸類；パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機スルホン酸類、硫酸等の鉱酸類、バーフルオロアルキルスルホン酸基を有する陽イオン交換体類などがあげられる。

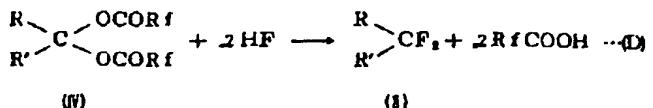
アシラール化工程におけるカルボニル化合物(I)とバーフルオロアルキルカルボン酸無水物(I)との使用量比は別に制限はないが、カルボニル基に対して酸無水物基が、通常0.01～100倍モル、好ましくは0.1～50倍モルとなるような割合で実施される。

本アシラール化工程は懸濁媒で行なうこともできるが、反応に悪影響を及ぼさない溶媒を用いることもできる。例えば、ジエチルエーテル、テト

テヒドロフラン、ピフェニルエーテルなどのエーテル類；二硫化炭素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブロモベンゼン、クロロナフタレンなどのハロゲン化芳香族炭化水素類；ニトロベンゼン、ニトロトルエン、ニトロメタンなどのニトロ化合物類；ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；レクロヘキサン等の脂環式炭化水素類などが使用される。

アシラール化工程を行なう場合の反応温度及び反応時間は原料の量比や、溶媒の有無によって異なるが、通常 $-40\sim250^{\circ}\text{C}$ 、5分～500時間であり、好ましくは $0\sim150^{\circ}\text{C}$ 、10分～300時間である。

本発明におけるフッ素化工程は反応式(4)で示されるように、バーフルオロアルキルカルボニロキシ基を含むアレラール化合物(4')にフッ化水素を反応させることによるジフルオロメチレン基を有する化合物(4)の製造工程である。



フツ素化工程では上式に示すように目的とするジフルオロメレン基を有する化合物④を生成するとともにパーフルオロアルキルカルボン酸を副生するが、これらの化合物は通常、蒸留等の簡単な分離操作により精製することができる。

フッ素化工程において使用されるフッ化水素の量は特に限定されないが、アシラール化合物間に對して、通常0.1～2,000倍モル、好ましくは2～1,000倍モルである。

フツ素化工程においては反応速度を上げる目的で酸を触媒として添加することも好ましい方法である。このような酸としては、ギ酸、フルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸等のカルボン酸類；トリフルオロ酢酸、バーフルオロブオノン酸等のバーフルオロアルキルカルボン酸類；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリクロロメタンスル

フッ素化工程においてはまたフッ化セシウム、
フッ化ルビジウム、フッ化カリウム、フッ化ナト
リウム等の金属フッ化物を添加することもできる。

フッ素化工程は無溶媒で行なうこともできるが、反応に悪影響を及ぼさない溶媒を用いることもできる。例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ビフェニルエーテルなどのエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、フロン類などのハロゲン化炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素類；ヘキサン、オクタン、デカノン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロヘキサン等の脂環式炭化水素類などが使用される。

フッ素化工程を行なう場合の反応温度及び反応時間は用いる原料とフッ化水素の量比、触媒の有無及び種類、溶媒の有無などにより異なるが、通常一 76°C ～ 150°C 、5分～100時間であり、好ましくは一 40°C ～ 100°C 、5分～50時間

ホン酸、バトラルエンスルホン酸等のスルホン酸類；塩酸、硫酸等の鉱酸類；三フツ化ホウ素、塩化アルミニウム、フツ化アルミニウム、三塩化チタン、四塩化チタン、三塩化鉄、三フツ化鉄等のルイス酸類；パーフルオロアルキルスルホン酸基を有する陽イオン交換体類などがあげられる。フツ素化工程では反応が進行するに従つてパーフルオロアルキルカルボン酸が副生してくるため、これと同じパーフルオロアルキルカルボン酸を触媒として用いることは、酸触媒としての特別な分離が必要であるため、特に好ましい。また副生してくるパーフルオロアルキルカルボン酸も触媒として作用するため、添加する酸触媒の量も少なくてよい。

フッ素化工程において酸触媒を添加する場合、その量は使用する酸触媒の酸性度によつても変わらるが、パーカルオロアルキルカルボニロキシ基を含むアレラール化合物間に對して、酸基として、通常 0.0001 ～ 1 倍モル、好ましくは 0.001 ～ 0.1 倍モルである。

である。

フッ素化工程において副生していくるバーフルオロアルキルカルボン酸は、脱水剤を反応させることによつて、容易にバーフルオロアルキルカルボン酸無水物が再生できるので、このようにして再生したバーフルオロアルキルカルボン酸無水物をアシラール工程に循環再使用することは好ましい方法である。このような効果を有する脱水剤としては、例えば無水酢酸、ジシクロヘキシルカルボジイミド、メトキシアセテレン、五酰化リン、三酰化イオウなどがあげられる。五酰化リン及び三酰化イオウの場合は、それぞれリン酸及び硫酸として回収することができるために特に好ましい。

本発明の方法を実施するに当り、アシラール化工程及びフッ素化工程のいずれの工程も、回分式あるいは連続式で行うことができる。

また反応圧力も減圧、常圧、加圧のいずれでもよいが、通常は常圧で反応させることができ、好ましい方法である。

【発明の効果】

水素-ビリジン混合物（フッ化水素含量20重量%）と0.0タ（フッ化水素を2.0モル含有）を入れ、-30℃まで冷却した後、攪拌しながら1.1-ビス（トリフルオロアセトキシ）シクロヘンタン/4.5タとトリフルオロ酢酸0.2タを添加した。搅拌を行ないつつ反応温度を-30℃に2時間保つた後、徐々に加温することにより1時間で20℃まで昇温し、さらに20℃に2時間保つた。反応混合物を精留することにより、トリフルオロ酢酸/1.1タと、1.1-ジフルオロシクロヘンタン5.1タ得られた。このことはシクロヘンタン基準で、1.1-ジフルオロシクロヘンタンが96.6%の收率で得られたことを示している。

実施例2

シクロヘンタンの代りにシクロヘプタノン5.6タ（0.05モル）を用いる以外は、実施例1と全く同様の方法により、トリフルオロ酢酸無水物によるアシラール化反応及び、無水フッ化水素-ビリジン混合物を用いるフッ素化反応を行つた

本発明の方法により、カルボニル基の族素原子をフッ素で置換して、ジフルオロメチレン基を有する化合物を高收率、高選択率で容易に製造することができる。

【実施例】

以下に実施例によつて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

実施例1

a) アシラール化工程

シクロヘンタン4.2タ（0.05モル）とトリフルオロ酢酸無水物25.2タ（0.12モル）とを、予め系内と窒素置換した反応器に入れ、-30℃で3時間攪拌した後、25℃で2.2時間静置した。未反応のトリフルオロ酢酸無水物を留去した後の反応混合物を蒸留することにより、1.1-ビス（トリフルオロアセトキシ）シクロヘンタン/4.5タ（收率タ8.6%）が得られた。

b) フッ素化工程

予め系内を窒素置換した反応器へ無水フッ化

結果、1.1-ジフルオロシクロヘプタノンが、シクロヘプタノン基準で收率タ2.9%、選択率タ7.9%で得られた。

実施例3

シクロヘンタンの代りにジエチルビニルケトン5.7タ（0.05モル）を用いる以外は、実施例1と全く同様の方法により、アシラール化工程及びフッ素化工程を行つた結果、4.4-ジフルオロ-1-ヘプタンが、ジエチルビニルケトン基準で收率タ3%、選択率タ5%で得られた。

実施例4

シクロヘンタンの代りに、アセトフェノン6.0タ（0.05モル）を用い、アシラール化反応温度を35℃にする以外は、実施例1と同様な方法により、アシラール化工程及びフッ素化工程を行つた結果、2,2-ジフルオロエチルベンゼンが收率タ0%、選択率タ2%で得られた。

実施例5

シクロヘンタンの代りに、ベンゾフェノン9.1タ（0.05モル）を用い、トリフルオロ酢酸

無水物 / 26.8 (0.6モル) を用いて、実施例 4 と同様な方法によりアレラーグ化反応を行つた。反応後、未反応のトリフルオロ酢酸無水物を留去し、これを -30℃ に冷却した無水フッ化水素 - ピリジン混合物 (フッ化水素含量 70% 重量%) 60.0 g 中に添加した。トリフルオロ酢酸 0.1 g を触媒として添加し、攪拌しながら、-30℃ に 1 時間保つた後、徐々に加温することにより 1 時間で 20℃ まで昇温し、さらに 20℃ で 5 時間反応させた結果、ジフェニルジフルオロメタンが収率 80%、選択性 88% で得られた。

実施例 6

シクロペントノンの代りに 4-メチルシクロヘキサン 6.9 g (0.5モル) を用いる以外は、実施例 1 と同様な方法を行つた結果、1,1-ジフルオロ-4-メチルシクロヘキサンが収率 74%、選択性 96% で得られた。

実施例 7

トリフルオロ酢酸無水物の代りにパーフルオロプロピオン酸無水物 30.9 g を用いる以外は実施例

1 と同様な方法を行つた結果、1,1-ジフルオロシクロヘキサンが収率 75%、選択性 94% で得られた。

実施例 8

フッ素化工程でトリフルオロ酢酸を添加せずに 20℃ での反応時間を 4 時間にすること以外は実施例 1 と全く同様な反応を行つた結果、1,1-ジフルオロシクロヘキサンが収率 73.5% で得られた。

実施例 9

シクロペントノンの代りにベンジルメチルケトン 6.7 g (0.05モル) を用いる以外は実施例 1 と同様な方法を行つた結果、1-フェニル-2,2-ジフルオロブロパンが収率 90% で得られた。

実施例 10

シクロペントノンの代りにシクロヘキシルメチルケトン 6.3 g (0.05モル) を用いる以外は実施例 1 と同様な方法を行つた結果、1-シクロヘキシル-1,1-ジフルオロエタンが収率 72% で得られた。

実施例 11

シクロペントノンの代りにカブロンアルデヒド 5.9 g を用いる以外は実施例 1 と同様な方法を行つた結果、1,1-ジフルオロ-4-ヒドロキサンが収率 70% で得られた。

実施例 12

シクロペントノンの代りにベンズアルデヒド 5.3 g を用いる以外は実施例 1 と同様な方法を行つた結果、ジフルオロメチルベンゼンが収率 85% で得られた。

実施例 13

シクロペントノンの代りにシクロヘキシルアルデヒド 5.6 g を用いる以外は実施例 1 と同様な方法を行つた結果、ジフルオロメチルシクロヘキサンが収率 72% で得られた。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C67/307, 69/75, C07B39/00// C07C67/37, 69/757

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C67/307, 69/75, 67/37, 69/757, C07B39/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-199922 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 August, 1989 (11.08.89), (Family: none)	1, 3, 4, 5, 7
A	JP 6-135869 A (Sagami Chemical Research Center), 17 May, 1994 (17.05.94), (Family: none)	2, 6
A	WO 96/03357 A1 (BNFL Fluorochemicals Ltd.), 08 February, 1996 (08.02.96), Particularly, page 6, line 6 from the bottom to page 7, the last line & EP 730566 A1 & US 5789580 A	1-7
	& JP 9-506372 A	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 22 April, 2002 (22.04.02)	Date of mailing of the international search report 14 May, 2002 (14.05.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

